

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-88812

(24)(44)公告日 平成6年(1994)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 3 C	4/08			
	3/095			
	4/02			
	27/12	C 8216-4G		

請求項の数21(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平2-311239	(71)出願人	999999999 リビー—オーウェンズ—フォード・カンパニー アメリカ合衆国オハイオ州 43695・トリ ド・マジソンアベニュー 811
(22)出願日	平成2年(1990)11月16日	(72)発明者	ジェイ・ジョセフ・チェング アメリカ合衆国オハイオ州 43551・ペリ ーズバーグ・ダヴリュ・サウスバウンダリ ー・309
(65)公開番号	特開平3-187946	(74)代理人	弁理士 大島 陽一 (外1名)
(43)公開日	平成3年(1991)8月15日	審査官	米田 健志
(31)優先権主張番号	4 3 8, 5 3 8	(56)参考文献	特開 昭64-18938 (JP, A) 特開 昭63-248738 (JP, A) 特開 昭63-112438 (JP, A) 特開 昭57-149845 (JP, A) 特公 昭58-13504 (JP, B2)
(32)優先日	1989年11月16日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	5 4 2, 2 0 7		
(32)優先日	1990年6月21日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	5 7 5, 1 2 7		
(32)優先日	1990年8月30日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

(54)【発明の名称】 赤外線及び紫外線吸収緑色ガラス、車両用窓ガラス及び車両用窓材

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe_2O_3 に換算して0.65～1.25重量%のFeと、0.2～1.4重量%の CeO_2 、または0.1～1.36重量%の CeO_2 及び0.02～0.85重量%の TiO_2 とを主要な成分として含み、3～5mmの厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が38%以下となるように、 Fe_2O_3 に対するFeOの重量比を定めたことを特徴とする赤外線及び紫外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラス。

【請求項2】 0.51～0.96重量%の Fe_2O_3 と、0.15～0.33重量%のFeOと、0.2～1.4重量%の CeO_2 とを主要な成分として含み、微量の TiO_2 を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の緑色ガラス。

【請求項3】 0.48～0.92重量%の Fe_2O_3 と、0.15～0.33重量%のFeOと、0.1～1.36重量%の CeO_2 と、0.02～0.85

2

重量%の TiO_2 を主要な成分として含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の緑色ガラス。

【請求項4】 前記FeOの重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23～29%の還元パーセントをなすことを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

【請求項5】 前記FeOの重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23～29%の還元パーセントをなすことを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

【請求項6】 測色光C主波長が498～525nmであって、色純度が2～4%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項の何れかに記載の緑色ガラス。

【請求項7】 0.54～0.65重量%の Fe_2O_3 と、0.18～0.22重量%のFeOと、0.55～1.2重量%の CeO_2 とを主要な成分として含み、前記FeOの重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23～29%の還元パーセントを表わす4mmの名

目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

【請求項8】0.71~0.95重量%の Fe_2O_3 と、0.26~0.32重量%の FeO と、0.8~1.4重量%の CeO_2 とを主要な成分として含み、前記 FeO の重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23~29%の還元パーセントをなすと共に、3mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

【請求項9】0.51~0.59重量%の Fe_2O_3 と、0.14~0.17重量%の FeO と、0.2~0.7重量%の CeO_2 とを主要な成分として含み、前記 FeO の重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23~29%の還元パーセントをなすと共に、5mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

【請求項10】A) 65~75重量%の SiO_2 、
B) 10~15重量%の Na_2O 、
C) 0~4重量%の K_2O 、
D) 1~5重量%の MgO 、
E) 5~15重量%の CaO 、
F) 0~3重量%の Al_2O_3 、を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の緑色ガラス。

【請求項11】A) 70~73重量%の SiO_2 、
B) 12~14重量%の Na_2O 、
C) 0~1重量%の K_2O 、
D) 3~4重量%の MgO 、
E) 6~10重量%の CaO 、
F) 0~2重量%の Al_2O_3 、を含むことを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の緑色ガラス。

【請求項12】0.51~0.62重量%の Fe_2O_3 と、0.18~0.22重量%の FeO と、0.3~0.75重量%の CeO_2 と、0.02~0.45重量%の TiO_2 とを主要な成分として含み、前記 FeO の重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23~29%の還元パーセントをなすと共に、4mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

【請求項13】0.48~0.56重量%の Fe_2O_3 と、0.14~0.17重量%の FeO と、0.1~0.4重量%の CeO_2 と、0.02~0.35重量%の TiO_2 とを主要な成分として含み、前記 FeO の重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23~29%の還元パーセントをなすと共に、5mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透

過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

【請求項14】0.68~0.92重量%の Fe_2O_3 と、0.26~0.32重量%の FeO と、0.5~1.2重量%の CeO_2 と、0.02~0.85重量%の TiO_2 とを主要な成分として含み、前記 FeO の重量%が、 Fe_2O_3 として表された鉄分総量の23~29%の還元パーセントをなすと共に、3mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

【請求項15】特許請求の範囲第1項に記載されたソーダ石灰シリカ緑色ガラスを有し、紫外線透過率が36%以下であって、測色光C主波長が498~525nmであって、色純度が2~3%であることを特徴とする車両用窓ガラス。

【請求項16】紫外線透過率が34%以下であって、測色光C主波長が498~519nmであって、色純度が2~3%であることを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の車両用窓ガラス。

【請求項17】透明な樹脂材料からなる中間層を介して、互いに一体的に接着された特許請求の範囲第1項に記載された2枚の紫外線及び赤外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスを有する車両用窓材であって、紫外線透過率が36%以下であって、測色光C主波長が498~525nmであって、色純度が2~3%であることを特徴とする車両用窓材。

【請求項18】前記ガラスの紫外線透過率が34%未満であって、測色光C主波長が498~519nmであって、色純度が2~3%であることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の車両用窓材。

【請求項19】前記板ガラスがそれぞれ1.7~2.5mmの厚さを有することを特徴とする特許請求の範囲第17項若しくは第18項に記載の車両用窓材。

【請求項20】前記透明樹脂材料がポリビニルブチラールからなることを特徴とする特許請求の範囲第19項に記載の車両用窓材。

【請求項21】前記ポリビニルブチラール層が0.76mm(0.030インチ)の厚さを有することを特徴とする特許請求の範囲第20項に記載の車両用窓材。

【発明の詳細な説明】

【発明の目的】

〈産業上の利用分野〉

本発明は、赤外線及び紫外線吸収緑色ガラスに関し、特に特定のエネルギー吸収及び光透過特性を有する緑色ガラスの組成に関する。本発明に基づく好適なガラスは、狭い範囲の主波長及び色純度を有する。本発明は、特に、高い可視光透過率と、低い全太陽エネルギー及び紫外線透過率とを有するのが好まれるような、自動車その他の車両用或いは建築用の窓材として適するガラスに関

する。

〈従来の技術〉

鉄を加えることにより赤外線吸収ソーダ石灰シリカガラスを製造することが知られている。鉄は、酸化鉄(II) (FeO) 及び酸化鉄(III) (Fe_2O_3) としてガラス内に存在する。酸化鉄(II) 及び酸化鉄(III) の配合の度合は、ガラスの色及び透過特性に対して直接的かつ重大な影響を及ぼすことが知られている。例えば酸化鉄(II) を化学的に還元することにより、酸化鉄(II) の含有量を増大させると、赤外線の吸収率が高まり紫外線の吸収率が減少する。 Fe_2O_3 に対する FeO の濃度を高めることにより、ガラスの色を黄色或いは黄緑色から濃い緑或いは青緑に変化させ、ガラスの可視光の透過率を低下させることが知られている。従って、可視光の透過率を犠牲にすることなく赤外線の吸収率を高めるためには、従来、鉄分の含有量が少なく、かつ Fe_2O_3 から FeO へと高度に還元されたガラスを製造することが必要であると考えられてきた。 Fe_2O_3 に換算して約0.70~0.75重量%以下の鉄を含む組成のバッチが、一般に低い鉄の含有率を有するガラスと考えられている。例えば、米国特許第3,652,303号明細書には、6.35mm(4分の1インチ)の厚さを有する場合に、70%以上の可視光透過率を有する赤外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスの組成が開示されており、ガラス内の鉄分の少なくとも80%が、熔融ガラス内に或る還元可能量の金属錫或いは塩化第一錫を導入することにより、酸化鉄(II) の状態に保持される。紫外線を吸収するためにセリウムを含む多数の種類のガラスが知られている。例えば、米国特許第1,141,715号明細書は、肌色を呈する非鉄含有ガラスを製造するために、3~6重量%の酸化セリウムを加えることが開示されている。この米国特許は更に、酸化セリウムが、ガラスの可視光透過率を低下させることも教示している。米国特許第1,637,439号明細書は、濃い青色のガラスに於ける紫外線吸収体として5~10重量%の酸化セリウムを用いることを教示している。例えば平炉を監視するために有用なこのガラスは、0.1~0.5重量%の酸化コバルトを添加することにより濃い青色を呈する。酸化セリウムの濃度が高いことにより、保護眼鏡を透過し得るような紫外線のほとんど全てを吸収することができる。明らかに、このようなガラスは低い可視光透過率を有し、自動車或いは建築用窓材として不適当なものである。米国特許第1,936,231号明細書は、無色のガラスを開示しているが、このガラスに於ては紫外線遮断材として加えられた酸化鉄(II) の含有量が極めて小さいため、このガラスの可視光透過率は極めて高い。推奨される総鉄含有量は約0.35重量%である。この米国特許は更に、低い鉄の含有率を有するガラスに対して、紫外線遮断材としてセリウム化合物を添加することを教示している。このようにして得られたガラスは、無色であって高い可視光透過率を有する。

米国特許第2,524,719号明細書は、ばら色のガラスを開示しており、赤外線吸収材として鉄が添加され、紫外線吸収材としてセレンが添加されている。セレンによる紫外線の吸収を促進するために、3重量%以上の酸化セリウムを添加することが推奨されている。

米国特許第2,860,059号明細書には、自動車及び建築用窓材として広く用いられている緑青色ガラスよりも可視光透過率に於て優れているとされる、低い鉄の含有量を有する紫外線吸収ガラスが開示されている。ガラスがその無色の状態を保持し高い可視光透過率を保持するためには、鉄の最大含有量は0.6重量%となっている。二酸化チタン及び0.5重量%以下の酸化セリウムが、紫外線を吸収するためにガラスに添加されている。

米国特許第2,444,976号明細書は、航空機の窓材として特に適する、紫外線に対して極めて低い透過率を有しかつ高い可視光透過率を有する金色ガラスが開示されている。このガラスは、熱吸収材としての酸化鉄及び、多量の酸化セリウム(1.5~3%) 及び酸化チタン(6~9%) を含んでいる。

最後に、米国特許第4,792,536号明細書は、高度に FeO に還元され、かつ低く設定された濃度の鉄を含む赤外線吸収ガラスを製造するための方法が開示されている。更に、ガラスに大量の鉄を加えることにより、赤外線エネルギー吸収率を改善することができるが、それにより可視光の透過率が自動車用窓材として適するレベルよりも低下してしまうことが述べられている。開示された方法は、2段階の熔融及び精製過程を用いるもので、鉄の全含有量が0.45%~0.65重量%程度の低いレベルである場合に、酸化鉄(II) の状態にある鉄の量を増大させるように、高度に還元性の状態を実現する。この米国特許は、鉄分の35%が FeO に還元されなければならないことを教示している。特に好ましいのは、鉄の全含有量の50%以上を酸化鉄(II) に還元することである。更に、紫外線を吸収するために高度に還元された鉄を含むこのガラスに対して0.25~0.5重量%の酸化セリウムを添加することが教示されている。また、酸化セリウムの濃度が高い場合には、ガラスの全体的な透過率を低下させることから、酸化セリウムの濃度を過度に高めるべきでないことが開示されている。米国特許第4,792,536号明細書に教示された方法により製造可能なガラスの組成と1例としての組成第11号は、鉄分の30%が FeO に還元されかつ1%の酸化セリウムを含む低鉄分含有ガラスを開示している。厚さが4mmである場合に、全太陽エネルギー透過率は約52%で、紫外線透過率は約37%となっている。全太陽エネルギー透過率が比較的高いのは、全体的な濃度が低いことによるもので、紫外線透過率が高いのは、 Fe_2O_3 の多くが FeO に還元されていることにより、 Fe_2O_3 の濃度が低いことによるものである。

〈発明が解決しようとする課題〉

名目上の厚さが3~5mmの範囲である場合に、少なくと

も70%もの高い測色光A可視光透過率と、約46%以下の低い全太陽エネルギー透過率と、約38%以下の低い紫外線透過率とを有するような車両用及び建築用窓材として用いられる緑色ガラスを、従来形式のフロートガラス技術を用いることにより製造し得るのが望ましい。ここで、ガラスの厚さとは、それが1枚のガラスからなるものでも、或いは複数のガラス板を組合わせてなるものであっても、いずれにせよ、その全体の厚さが、示された範囲の値を示すものであることを意味するものであることを了解されたい。

このような卓越した透過率特性を有するような緑色ガラスは、従来技術により教示されているような、酸化セリウムを用いた、全体的な低い濃度の、高度に還元された鉄を含むガラスにより実現することはできない。しかも、このような目的に、高い鉄の含有率を有するガラスを用いることは従来技術の教示内容に反している。

ここで、上記した従来技術は、本件発明が達成された後に収集されかつ検討されたもので、従って、本件発明に思い至ることがなければ、このような様々な技術を収集し更にはそれを組合わせることに到底思い至り得るものではなかったことを了解されたい。

〔発明の構成〕

〈課題を解決するための手段〉

本発明によれば、驚くべきことに、約3~5mmの厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が約70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が約46%以下であって、紫外線透過率が約38%以下、好ましくは約34%以下であるような特性を有する緑色ガラスが提供される。尚、ここで言及される各種透過率とは次のような波長の範囲について評価されたものである。

紫外線 300~400nm

可視光 400~770nm

全太陽エネルギー 300~2130nm

このガラスは、約0.51~0.96重量%の Fe_2O_3 、約0.15~0.33重量%の FeO と、約0.2~1.4重量%の CeO_2 とを主要な成分として含む赤外線及び紫外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスからなる。或いは、約0.02~0.85重量%の TiO_2 を加えることにより、 CeO_2 の量を減らすこともできる。一般に、ソーダ石灰シリカガラス内には、微量成分として約0.02重量%以下の TiO_2 が含まれる。これらのガラスは、約498~525nmの範囲の測色光C主波長を、好ましくは498~519nmの範囲の測色光C主波長を有し、その色純度が約2~4%、好ましくは2~3%となっている。これらは、 Fe_2O_3 として表した場合に約0.7%以上の濃度の鉄を有するバッチから製造される。

ガラス産業に於ては、ガラス或いはガラスのバッチに含まれる鉄の総量を、 Fe_2O_3 により表される鉄の量として表するのが一般的である。しかしながら、ガラスのバッチが熔融されると、その一部が FeO に還元され残りが Fe_2O_3 に留まる。そのために、特許請求の範囲を含む本明細書に於て言及される Fe_2O_3 とは、還元された後に於てガラス中に含まれる酸化鉄(III)の重量%を示すものと理解されたい。 Fe_2O_3 により表される鉄の総量とは、還元前にガラスのバッチ内に含まれる鉄の総重量を表す。 Fe_2O_3 は、 FeO に還元されると、 FeO と共に酸素ガスを発生する。このようにして酸素が失われることにより、これら2つの鉄の化合物の総重量が減少する。従って、最終的に得られるガラス内の FeO 及び Fe_2O_3 の総重量は、 Fe_2O_3 により表されるバッチ内の鉄の総重量よりも小さくなる。

〈作用〉

本発明に基づくガラスは、自動車及び建築用窓材として用いられる、赤外線及び紫外線吸収緑色ガラスとして適する組成を有する。従って、本発明に基づくガラスは、熱処理により強化即ち焼入れされ、或いは焼き戻しされ、また、例えばポリビニルブチラルなどからなる透明な樹脂中間層を介在させることにより積層されたものであってよく、例えばウインドシールドとして利用することができる。一般に、ウインドシールドに用いられる板ガラスは、約1.7~2.5mmの厚さを有するが、焼入れされ、側方或いは後方の窓ガラスとして用いられるものは約3~5mmの厚さを有する。

特別に限定されない限り、特許請求の範囲を含む本明細書に於て用いられる%とは重量%を意味するものとする。 CeO_2 、 TiO_2 及び Fe_2O_3 として表される鉄の総量を決定するために波長分散X線蛍光法(wavelength dispersive X-ray fluorescence)が用いられた。鉄の総量の内の還元された割合を判定するために、分光光度計を用いることにより、1060nmの波長に於けるサンプルの透過率を測定した。次に、1060nmに於ける透過率を、次の式により光学濃度を計算するために用いた。

$$\text{光学濃度} = L \circ g_{10} \frac{100}{T}$$

但し、Tは、1060nmに於ける透過率とする。

更に、光学濃度を用いて、還元された鉄の割合を次の式により計算した。

9
%還元率

(110) × 光学濃度

＝
(ガラスの厚さ、mm)(Fe₂O₃の量、重量%)

〈実施例〉

自動車用ウインドシールドとして用いられるためには、赤外線及び紫外線吸収ガラスは、測色光A可視光透過率が70%以上であるという米国連邦政府により定められた基準を満足しなければならない。最近の自動車に於て用いられる板ガラスの厚さが薄くなったことから、70%以上の測色光A透過率を達成することは容易になったが、同時に赤外線エネルギー及び紫外線透過量も増大した。そのために、自動車製造者は、空調機器を増強することにより増大する熱負荷に対処したり、内装の布地或いは合成樹脂製インテリア部品に、より大量の紫外線安定化剤を加えなければならなくなってきた。

本発明に基づく緑色ガラスは、約3～5mmの厚さを有するように製造された場合に、少なくとも70%以上の測色光A可視光透過率を有し、従来技術により教示されたものに比較して、全体的に低い赤外線エネルギー及び紫外線透過率を有する。本発明に基づくガラスの全太陽エネルギー透過率は、ガラスの厚さが3～5mmである場合に、約46%以下となっている。好ましくは、この範囲の厚さに於ける全太陽エネルギー透過率が約45%以下であるのが好ましい。全太陽エネルギー透過率とは、太陽エネルギーの全ての波長についての太陽エネルギーの透過率の尺度である。これは、可視光、赤外線及び紫外線エネルギー波長についての透過率対波長曲線に於ける、曲線の下側の領域を積分して得られる量である。

本発明に基づくガラスの紫外線透過率は、厚さが3～5mmである場合に、約38%以下であり、通常は約34%以下となっている。紫外線透過率とは、300～400nmの範囲の波長についての透過率対波長曲線の下側の領域を積分して得られる値である。本発明に基づくガラスの紫外線透過率は、300～400nmの範囲のPerry Moonエーアース2太陽スペクトルエネルギー分布を積分し、サンプルにより減衰されて透過されたエネルギーを、同一のスペクトル領域に亘って割当てることにより得られた。詳しくは、“Proposed Standard Solar-Radiation Curves for Engineering Use”, Perry Moon, M. I. T., Journal of the Franklin Institute, No. 230, pp. 583-617 (1940). を参照されたい。

従来技術に基づくガラスバッチ成分混合装置を用いて配合された本発明に基づくバッチ材料は、砂、石灰石、ドロマイト、ソーダ灰、芒硝又は石こう、ルージュ、カーボン及び酸化セリウム或いは炭酸セリウムなどのセリウム

化合物及び、必要に応じて二酸化チタンなどからなるチタン化合物を含む。これらの材料は、従来形式のガラス製造炉内に於て従来と同様に熔融混合され、緑色の紫外線及び赤外線吸収ガラス組成体を形成し、更にフロートガラスプロセスにより熔融金属バス上に於て連続的に成形される。このようにして得られた平板ガラスは、建築用窓材として形成されたり、或いは切断され、例えばプレス曲げ加工などにより成形することにより自動車用窓材として用いられる。

このようにして得られたソーダ石灰シリカガラスガラスの組成は次の通りである。

- 20 A) 約65～75重量%のSiO₂
B) 約10～15重量%のNa₂O
C) 約0～4重量%のK₂O
D) 約1～5重量%のMgO
E) 約5～15重量%のCaO
F) 約0～3重量%のAl₂O₃
G) 約0.51～0.96重量%のFe₂O₃
H) 約0.15～0.33重量%のFeO
I) 約0.2～1.4重量%のCeO₂

好ましくは、得られたガラス組成体は次の成分を主要な成分として含む。

- 30 A) 約70～73重量%のSiO₂
B) 約12～14重量%のNa₂O
C) 約0～1重量%のK₂O
D) 約3～4重量%のMgO
E) 約6～10重量%のCaO
F) 約0～2重量%のAl₂O₃
G) 約0.51～0.96重量%のFe₂O₃
H) 約0.15～0.33重量%のFeO
I) 約0.2～1.4重量%のCeO₂

40 或いは、二酸化チタンを加えることによりガラス内の酸化セリウムをの量を減らすこともできる。ガラス内の二酸化セリウムを二酸化チタンにより置換する際に、所望の範囲の透過率、主波長及び色純度を維持するために、Fe₂O₃により表される鉄の総量の重量%を低減しなければならない。また、FeOへの還元を度合を増大させなければならない。これにより、次のような組成を有するガラスが得られる。

- 50 A) 約65～75重量%のSiO₂
B) 約10～15重量%のNa₂O
C) 約0～4重量%のK₂O

- D) 約1~5重量%のMgO
- E) 約5~15重量%のCaO
- F) 約0~3重量%のAl₂O₃
- G) 約0.5 (0.48) ~0.9 (0.92) 重量%のFe₂O₃
- H) 約0.15~0.33重量%のFeO
- I) 約0.1~1.36重量%のCeO₂
- J) 約0.02~0.85重量%のTiO₂

ここで注意すべきことは、TiO₂の添加量が少ない場合に於て、上記したガラスの特性を保持するためには、1重量%のTiO₂は2重量%のCeO₂を置換しなければならない。しかしながら、TiO₂のレベルが増大するに従って、追加されるTiO₂のによる効果がやや低下してくる。例えば、もともと1.0重量%のCeO₂を含み、TiO₂が添加されていないガラス組成体に対して、ガラスの特性を保持するためには、約0.5重量%のCeO₂を置換するために約0.3重量%のTiO₂が必要となる。即ち、TiO₂の置換量が増大するにつれて、各重量%のTiO₂が置換するCeO₂の量が約1.5重量%となる。二酸化チタンを用いたガラス組成体は、次のような組成を有するのが好ましい。

- A) 約70~73重量%のSiO₂
- B) 約12~14重量%のNa₂O
- C) 約0~1重量%のK₂O
- D) 約3~4重量%のMgO
- E) 約6~10重量%のCaO
- F) 約0~2重量%のAl₂O₃
- G) 約0.5 (0.48) ~0.9 (0.92) 重量%のFe₂O₃
- H) 約0.15~0.33重量%のFeO
- I) 約0.1~1.36重量%のCeO₂
- J) 約0.02~0.85重量%のTiO₂

シリカはガラスマトリックスを形成し、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムは、ガラスの熔融温度を低下させるフラックスとして機能する。アルミナはガラスの粘性を制御し、そのディビトリフィケーション (divitrification) を防止する。更に、酸化マグネシウム、酸化カルシウム及びアルミナは、互いに共働してガラスの耐久性を改善する。芒硝又は石こうは、精製剤として機能し、またカーボン還元剤として知られている。

通常Fe₂O₃の形で鉄が添加され、その1部がFeOに還元される。バッチ内の鉄の総量が重要であって、Fe₂O₃に換算して約0.7~1.25重量%に等しくなければならない。同様に、還元の度合も重要であって、23~29%の範囲でなければならない。鉄の総量及び酸化鉄(II)から酸化鉄(III)への還元の度合を上記した範囲に設定することにより、ガラス内のFe₂O₃の濃度が約0.51~0.96重量%となり、FeOの濃度が、約0.15~0.33%となる。鉄が上記した基準範囲を越えて還元された場合には、ガラスの色が過度に濃くなり、測色光A可視光透過率が70%以下となる。更に、FeOを増大させると、熔融ガラスの内部部への熱の伝達を妨げることから、ガラスのバッチの溶

融過程が一層困難となる。鉄が上記した範囲を下回った範囲で還元された場合には、或いは用いられた鉄の総量が過度に少ない場合には、所望の厚さのガラスの全太陽エネルギー透過率が約46%以上となる。最後に、用いられる鉄の総量が上記した範囲を越える場合には、熔融ガラスの内部に熱が十分に到達することができず、バッチに於ける熔融過程が一層困難になる。明らかに、全体的な鉄の濃度を高くし、FeOへの還元の度合を低くすることは、ガラスの性能の上で極めて重要であり、これは従来の高い可視光透過率及び低い赤外線及び紫外線透過率を有するガラス組成体についての従来技術に基づく教示内容とは相反している。

更に、紫外線吸収材としての酸化セリウムの濃度は、鉄の濃度と関連して透過率の特性に対して重要な影響を及ぼす。酸化セリウムは約0.2~1.4重量%の濃度を有していなければならない。酸化セリウムの濃度が過度に高いと、400~450nmの波長領域に於ける吸収率が高まり、ガラスの色を緑色から黄緑色に変化させる。酸化セリウムの濃度が過度に低い場合には、紫外線透過率が約38%以上に上昇する。約0.1~1.36重量%のCeO₂と、約0.02~0.85重量%のTiO₂とからなる組み合わせを、上記した約0.2~1.4重量%の酸化セリウムの代わりに用いることもできる。酸化セリウムと二酸化チタンとの組み合わせは、酸化セリウム単体を比較的大量に用いたのに同様の働きを発揮し、これらの成分を上記した最大値を越えて或いは上記した最小値を下回って変化した場合には、上記した酸化セリウム単体を用いた場合と同様に、ガラスの吸収特性及び色特性に対して有害な影響が表れる。

上記から明かなように、鉄及び酸化セリウムの臨界的濃度限界及びFe₂O₃のFeOへの還元の度合の臨界限度との複合的な効果は、70%以上の測色光A可視光透過率と、約46%以下の全太陽エネルギー透過率と、約38%以下、好ましくは約34%以下の紫外線透過率とを有する緑色ガラス組成体を提供する。

更に、本発明に基づく緑色ガラスは、約498~525nmの測色光C主波長を有し、約2~4%の色純度を有することを特徴としている。自動車用窓材に於ては色純度が極めて重要なパラメータであって、実用的な限り可及的に低く保持されるべきである。比較の対象として、青色ガラスは、約10%にも到達する色純度を有しており、従って自動車用窓材としては比較的好ましくない。

上記したように、本発明は、特に3~5mmの範囲の厚さを有する窓材に向けられている。このような厚さの範囲に於ける、本発明に基づくソーダ石灰シリカガラス組成体の例が以下に示されている。これらのガラスの全ては、70%以上の測色光A可視光透過率と、約46%以下の全太陽エネルギー透過率と、約36%以下の紫外線透過率とを有する。

13

第 1 表

ガラス内に於ける総重量%	3 mm	4 mm	5 mm
Fe ₂ O ₃	.71~.95	.54~.65	.51~.59
FeO	.26~.32	.18~.22	.14~.17
CeO ₂	0.8~1.4	.55~1.2	0.2~0.7
%還元率	23~29	23~29	23~29

第 2 表

ガラス内に於ける総重量%	3 mm	4 mm	5 mm
Fe ₂ O ₃	.68~.92	.51~.62	.48~.56
FeO	.26~.32	.18~.22	.14~.17
CeO ₂	0.5~1.2	0.3~.75	0.1~0.4
TiO ₂	.02~.85	.02~.45	.02~0.3
%還元率	23~29	23~29	23~29

14

* ユと、セリウム化合物と、炭素系還元剤と、所望に応じてチタン化合物とを混合し、これを溶融することにより、本発明に基づく4mmの厚さを有するテストサンプルが得られた。このようにして得られたガラスのサンプルの特徴は次の通りである。

第1~16例

典型的なソーダ石灰シリカガラスバッチ成分に、ルージ*

第 3 表

4 mm の 厚 さ の ガ ラ ス の 特 性

	第1例	第2例	第3例	第4例	第5例	第6例	第7例	第8例
Fe ₂ O ₃ に換算した鉄の総量	.782	.789	.783	.788	.788	.784	.78	.78
FeOへの還元率 (%)	25.1	25.7	26.2	27.3	27.5	27.7	27.4	27.0
Fe ₂ O ₃ (%)	.586	.586	.578	.573	.571	.567	.566	.569
FeO (%)	.177	.182	.185	.194	.195	.195	.192	.190
CeO ₂ (%)	.912	.909	.915	.914	.913	.911	.6	.6
TiO ₂ (%)	0	0	0	0	0	0	.2	.2
測色光								
A透過率 (%)	72.8	72.3	72.2	71.2	71.5	71.6	70.4	70.2
全太陽エネルギー透過率 (%)	45.9	45.1	44.8	43.9	43.7	43.6	42.9	43.1
紫外線透過率 (%)	33.0	33.2	33.3	33.5	33.5	33.6	30.7	30.1
主波長 (nm)	512.8	509.2	508.2	505.2	504.5	504.6	507.9	507.6
色純度 (%)	2.4	2.4	2.5	2.8	2.9	2.9	2.8	2.9
	第9例	第10例	第11例	第12例	第13例	第14例	第15例	第16例
Fe ₂ O ₃ に換算した鉄の総量	.84	.81	.833	.813	.84	.74	.74	.85
FeOへの還元率 (%)	25.8	26.7	26.5	26.7	23.0	24.8	28.8	16.4
Fe ₂ O ₃ (%)	.623	.594	.612	.596	.647	.556	.527	.711
FeO (%)	.195	.195	.199	.195	.174	.165	.192	.125
CeO ₂ (%)	.91	.56	.915	.563	.498	.5	.5	.7
TiO ₂ (%)	0	.25	.021	.253	.25	0	0	0
測色光								
A透過率 (%)	71.5	71.7	71.3	71.7	71.0	74.2	72	74.9
全太陽エネルギー透過率 (%)	43.7	43.8	43.5	43.8	45.0	47.8	44.3	51.2
紫外線透過率 (%)	33.2	33.1	33.4	33.1	33.3	39.4	40.1	28.9
主波長 (nm)	506.5	514.1	505.8	514.1	519.0	498.6	495.7	550.8
色純度 (%)	2.6	2.5	2.8	2.5	2.4	3.3	4.4	4.1

第11及び12例のガラスの組成の詳細は次の通りである。

第 4 表

	第11例	第12例		第11例	第12例
SiO ₂	71.58	71.64	Na ₂ O	13.75	13.97
			CaO	8.42	8.38
			MgO	4.14	3.97

	15	
	第11例	第12例
Fe ₂ O ₃	.833	.813
TiO ₂	.021	.253
Al ₂ O ₃	.12	.16
SO ₃	.13	.14
K ₂ O	0	.02
Cr ₂ O ₃	.0002	.0003
CeO ₂	.915	.563
La ₂ O ₃	.008	.006

第 5 表

予 想 例 第 17 ~ 22 例

	第17例	第18例	第19例	第20例	第21例	第22例
Fe ₂ O ₃ に換算した鉄の総量	.76	.74	.74	.86	.86	.88
FeOへの還元率 (%)	23	24	23	25	27	26
Fe ₂ O ₃ (%)	.585	.562	.570	.645	.628	.651
FeO (%)	.157	.160	.153	.194	.209	.205
CeO ₂ (%)	.2	.3	.4	.5	.6	.7
TiO ₂ (%)	0	0	0	0	0	0
測色光						
A透過率 (%)	70.6	70.6	71.2	71.1	70.0	70.1
全太陽エネルギー透過率 (%)	424.4	42.5	43.3	42.7	41.2	41.1
紫外線透過率 (%)	35.2	35.5	34.1	34.4	35.1	32.0
(nm)	5	5	5	4	4	4

本発明に基づく自動車用ウインドシールドは、71.73%のSiO₂と、13.78%のNa₂Oと、8.64%のCaOと、4.00%の

16

MgOと、Fe₂O₃に換算して0.776%の鉄（その内の24.3%がFeOに還元されている）と、微量（0.017%）のTiO₂と、0.12%のAl₂O₃と、0.14%のSO₃と、0.0003%のCr₂O₃と、0.89%のCeO₂と、0.009%のLa₂O₃とを含む、それぞれ2.2mmの名目上の厚さを有する2枚の緑色板ガラスを、0.76mm（0.030インチ）の名目上の厚さを有するポリビニルブチラル中間層を介して互いに積層してなるもので、測色光A透過率=71.4%、全太陽エネルギー透過率=43.0%、紫外線透過率=16.3%、主波長=518.6nm、色純度=2.5%という特性を有している。

本発明に基づく同様な自動車用ウインドシールドは、Fe₂O₃に換算して0.834%の鉄（その内の26.8%がFeOに還元されている）

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成10年（1998）12月2日

【公告番号】特公平6-88812

【公告日】平成6年（1994）11月9日

【年通号数】特許公報6-2221

【出願番号】特願平2-311239

【特許番号】2134134

【国際特許分類第6版】

C03C 4/08

3/095

4/02

27/12 C

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 Fe₂O₃に換算して0.65～1.25重量%のFeと、0.2～1.4重量%のCeO₂、または0.1～1.36重量%のCeO₂及び0.02～0.85重量%のTiO₂とを主要な成分として含み、3～5mmの厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が38%以下となるように、前記FeOの重量%が、Fe₂O₃として表された鉄分総量の23～29%の還元パーセントをなすことを特徴とする赤外線及び紫外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラス。

2 0.51～0.96重量%のFe₂O₃と、0.15～0.33重量%のFeOと、0.2～1.4重量%のCeO₂とを主要な成分として含み、微量のTiO₂を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の緑色ガラス。

3 0.48～0.92重量%のFe₂O₃と、0.15～0.33重量%のFeOと、0.1～1.36重量%のCeO₂と、0.02～0.85重量%のTiO₂とを主要な成分として含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の緑色ガラス。

4 測色光C主波長が498～525nmであって、色純度が2～4%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の緑色ガラス。

5 0.54～0.65重量%のFe₂O₃と、0.18～0.22重量%のFeOと、0.55～1.2重量%のCeO₂とを主要な成分として含み、4mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

6 0.71～0.95重量%のFe₂O₃と、0.26～0.32重量%のFeOと、0.8～1.4重量%のCeO₂とを主要な成分として含み、3mmの名目上の

厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

7 0.51～0.59重量%のFe₂O₃と、0.14～0.17重量%のFeOと、0.2～0.7重量%のCeO₂とを主要な成分として含み、5mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の緑色ガラス。

8 A) 65～75重量%のSiO₂、
B) 10～15重量%のNa₂O、
C) 0～4重量%のK₂O、
D) 1～5重量%のMgO、
E) 5～15重量%のCaO、
F) 0～3重量%のAl₂O₃、を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の緑色ガラス。

9 A) 70～73重量%のSiO₂、
B) 12～14重量%のNa₂O、
C) 0～1重量%のK₂O、
D) 3～4重量%のMgO、
E) 6～10重量%のCaO、
F) 0～2重量%のAl₂O₃、を含むことを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の緑色ガラス。

10 0.51～0.62重量%のFe₂O₃と、0.18～0.22重量%のFeOと、0.3～0.75重量%のCeO₂と、0.02～0.45重量%のTiO₂とを主要な成分として含み、4mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

11 0.48～0.56重量%のFe₂O₃と、0.

14~0.17重量%のFeOと、0.1~0.4重量%のCeO₂と、0.02~0.35重量%のTiO₂とを主要な成分として含み、5mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

12 0.68~0.92重量%のFe₂O₃と、0.26~0.32重量%のFeOと、0.5~1.2重量%のCeO₂と、0.02~0.85重量%のTiO₂とを主要な成分として含み、3mmの名目上の厚さを有するときに、測色光A可視光透過率が70%以上であって、全太陽エネルギー透過率が46%以下であって、紫外線透過率が36%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の緑色ガラス。

13 特許請求の範囲第1項に記載されたソーダ石灰シリカ緑色ガラスを有し、紫外線透過率が36%以下であって、測色光C主波長が498~525nmであって、色純度が2~3%であることを特徴とする車両用窓ガラス。

14 紫外線透過率が34%以下であって、測色光C主波長が498~519nmであって、色純度が2~3%で

あることを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載の車両用窓ガラス。

15 透明な樹脂材料からなる中間層を介して、互いに一体的に接着された特許請求の範囲第1項に記載された2枚の紫外線及び赤外線吸収ソーダ石灰シリカ緑色ガラスを有する車両用窓材であって、紫外線透過率が36%以下であって、測色光C主波長が498~525nmであって、

色純度が2~3%であることを特徴とする車両用窓材。

16 前記ガラスの紫外線透過率が34%未満であって、測色光C主波長が498~519nmであって、色純度が2~3%であることを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の車両用窓材。

17 前記板ガラスがそれぞれ1.7~2.5mmの厚さを有することを特徴とする特許請求の範囲第15項若しくは第16項に記載の車両用窓材。

18 前記透明樹脂材料がポリビニルブチラールからなることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の車両用窓材。

19 前記ポリビニルブチラール層が0.76mm(0.030インチ)の厚さを有することを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の車両用窓材。」と補正する。